

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-100452

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月9日

C 03 C 3/247
C 03 B 8/006674-4G
7344-4G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑯ 発明の名称 異常な正の部分分散があり且つ改善された物理化学的性質を有する
光学弗磷酸塩ガラスおよびその製造方法

⑰ 特 願 昭61-199206

⑱ 出 願 昭61(1986)8月27日

優先権主張 ⑲ 1985年10月19日 ⑳ 西ドイツ(DE)㉑ P3537293.1

⑳ 発 明 者 ハイritz ブレーマー ドイツ連邦共和国 ヴェツラー 26 フンツリェック 7

㉒ 出 願 人 エルンスト ライツ ドイツ連邦共和国 ヴェツラー 1 エルンスト・ライ
ヴェツラー ゲセルシ ツ・シュトラーセ 30
ヤフト ミット ベシ
ユレンクテル ハフツ
ング

㉓ 代 理 人 弁理士 伊藤 武久
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 異常な正の部分分散があり且つ
改善された物理化学的性質を有
する光学弗磷酸塩ガラスおよび
その製造方法

2. 特許請求の範囲

1) Ba(P0₃)₂、Al(P0₃)₃、アルカリ土類金属弗化
物およびAlF₃を基礎とし、1.487 ~ 1.488 の屈
折率 n_d、84.1 ~ 81.4 のアッペ数 v_d。並びに18.
2 ~ 21.0 の正の異常部分分散値 Δv_d。値を
有している光学弗磷酸塩ガラスにおいて、以下
に記載の原料元素組成(重量%):

Hg	1.0 ~ 2.2
Ca	9.1 ~ 9.8
Sr	13.1 ~ 19.0
Ba	10.0 ~ 10.8
Al	8.2 ~ 8.5
Ti	0 ~ 0.2
Na	0 ~ 0.4
K	0 ~ 1.9

P	6.1 ~ 7.1
O	9.4 ~ 11.0
F	36.0 ~ 36.2
H	0 ~ 0.1

より成ることを特徴とする、上記光学弗磷酸塩
ガラス。

2) 1.4879 の屈折率 n_d、84.07 のアッペ数 v_d。
並びに20.97 の正の異常部分分散値 Δv_d。
値を有している光学弗磷酸塩ガラスにおいて、
以下に記載の原料元素組成(重量%):

Hg	1.09
Ca	9.80
Sr	19.02
Ba	10.00
Al	8.44
P	6.10
O	9.43
F	36.12

より成る特許請求の範囲第1項記載の光学弗磷
酸塩ガラス。

3) 1.4874 の屈折率 n_d 、81.44 のアッペ数 v_d 、並びに18.25 の正の異常部分分散値 $+ \Delta v_d$ - 値を有している光学弗磷酸塩ガラスにおいて、以下に記載の原料元素組成 (重量%) :

Mg	2.18
Ca	9.19
Sr	13.18
Ba	10.78
Al	8.22
Ti	0.12
Na	0.36
K	1.85
P	7.07
O	10.95
F	36.06
H	0.04

より成る特許請求の範囲第 1 項記載の光学弗磷酸塩ガラス。

4) a) 以下に記載の原料組成 (重量%) :

a₁) メタ磷酸塩原料の転化物として :

Ba(PO ₃) ₂	19.7
Al(PO ₃) ₂	5.6
a ₂) 弗化物原料の転化物として :	
MgF ₂	2.8
CaF ₂	19.1
SrF ₂	27.3
BaF ₂	1.0
AlF ₃	24.5

b) 以下の物理化学的なパラメーターを有している :

$$\alpha_{\text{20/1000} \cdot \text{C}} = 14.7$$

$$T_g = 480 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\rho = 3.61 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{クノープ高度(HK)} = 385$$

特許請求の範囲第 1~3 項の何れか一つに記載の光学弗磷酸塩ガラス。

5) a) 以下に記載の原料組成 (重量%) :

a₁) メタ磷酸塩原料の転化物として :

NaPO ₃	1.6
Ba(PO ₃) ₂	5.0

- 3 -

Al(PO ₃) ₂	15.7
-----------------------------------	------

a₂) 弗化物原料の転化物として :

MgF ₂	5.6
CaF ₂	17.9
SrF ₂	18.9
BaF ₂	10.8
AlF ₃	20.6
KHF ₂	3.3
K ₂ TiF ₆	0.6

b) 以下の物理化学的なパラメーターを有している :

$$\alpha_{\text{20/1000} \cdot \text{C}} = 14.6$$

$$T_g = 472 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\rho = 3.51 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{クノープ高度(HK)} = 390$$

特許請求の範囲第 1~3 項の何れか一つに記載の光学弗磷酸塩ガラス。

6) Ba(PO₃)₂、Al(PO₃)₂、アルカリ土類金属弗化物およびAlF₃を基礎とし、1.487 ~ 1.488 の屈折率 n_d 、84.1~81.4のアッペ数 v_d 。並びに18.

- 4 -

2~21.0の正の異常部分分散値 $+ \Delta v_d$ - 値を有している光学弗磷酸塩ガラスであって、以下に記載の原料元素組成 (重量%) :

Mg	1.0 ~ 2.2
Ca	9.1 ~ 9.8
Sr	13.1 ~ 19.0
Ba	10.0 ~ 10.8
Al	8.2 ~ 8.5
Ti	0 ~ 0.2
Na	0 ~ 0.4
K	0 ~ 1.9
P	6.1 ~ 7.1
O	9.4 ~ 11.0
F	36.0 ~ 36.2
H	0 ~ 0.1

より成る上記光学弗磷酸塩ガラスを製造するに当たって、以下の段階 :

a) 850℃に加熱された白金坩堝中に原料を90分の間に同分的に導入し、

b) 15分の間に1080℃の溶融温度に加熱し、

- 5 -

- 6 -

- c) 間隔を置いた攪拌を150 回転/分の攪拌速度で25分間に渡って行い、
 d) 900℃に温度を下げそして攪拌速度を120 回転/分に下げ、
 e) 溶融物に気泡がなくなるまで、温度を710℃にそして攪拌速度を80回転/分に下げ、
 f) 500℃に予め加熱されたアルミニウム製型中に注ぎ込み、
 g) 強化用炉中で冷却する

ことを特徴とする、上記光学弗磷酸塩ガラスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、 $Ba(PO_3)_2$ 、 $Al(PO_3)_3$ 、アルカリ土類金属弗化物および AlF_3 を基礎とし、1.487 ~ 1.488 の屈折率 n_d 、84.1 ~ 84.4 のアッペ数 ν 、並びに18.2 ~ 21.0 の正の異常部分分散値 $+ \Delta \nu$ の値を有し且つ改善された物理化学的な性質を保持している光学弗磷酸塩ガラス並びにその製造方法に関する。

正の異常部分分散のある弗磷酸塩ガラスは、

- 7 -

それ故に本発明の課題は、最高の光学的データ(屈折率、アッペ数、異常部分分散)を保ちながらガラスの物理化学的な性質を改善することによって、本発明のガラスから製造される光学装置構成部材(レンズ、プリズム等)の製造が困難無く可能とし、この種のガラスの用途範囲を拡張しそしてこの種のレンズの製造の際の費用の節約を本質的に達成するこの種の光学ガラスを提供することである。更に、ガラスを大きな単位で条痕なしに溶融する方法を提供することにも課題がある。

この課題は、本発明により、特許請求の範囲第1項の特徴部分、また、特許請求の範囲第6項の特徴部分によって解決される。この発明の実施態様は特許請求の範囲第2~5項である。

以下の第1表に公知のガラスの光学的性質および物理化学的性質、その他に本発明のガラスの同様な性質を対照して示す。

久しい以前から没色の顕微鏡用対物レンズの製造に用いられている。近年にはフォート光学の分野、特に高解放望遠鏡用対物レンズの分野でもかかるガラスが多量に用いられている。良好に補正された長い焦点距離の望遠鏡用対物レンズはこのガラスなしには製造できない。

しかし優れた光学的な性質を有する弗磷酸塩ガラスは、通常の珪酸塩および硼酸珪酸塩ガラスに比較すると、その通常の物理的な性質、例えば線熱膨張係数、転移温度およびクnoop硬度が最適でないという欠点を有している。これによってレンズ加工の際に並びに後で用いる際に困難が生じたりあるいは不評を蒙るようになる。

顕微鏡対物レンズで用いる場合——この場合には2 ~ 3 mmのレンズ直径が問題となる——には、これらの問題は比較的容易に克服される。これに対して、一部のものは200mmより大きいレンズ直径を有する長い焦点距離の望遠鏡のレンズの製造の場合にはそうではない。

- 8 -

第1表

公知のガラス	パラメータ	本発明のガラス No.1
1.48794	n_d	1.48794
84.07	ν_d	84.07
0.4773	θ'_{g}	0.4773
+ 20.97	$\Delta \nu_{\text{g}}$	+ 20.97
16.0	$\alpha_{20/2000}^{\text{g}}$	14.7
405	T_g (°C)	480
3.73	ρ (g/cm ³)	3.61
360	HK	385

最初に挙げた四つのパラメータは光学的な性質を示しておりそして以下の意味を有している:

n_d = 屈折率

ν_d = アッペ数(分散の逆数値)

θ'_{g} = (固有の) 異常な部分分散

$$\text{但し、} \theta'_{\text{g}} = \frac{n_d - n_{\text{F}}}{n_{\text{F}} - n_{\text{C}}}$$

付記の指数は以下の意味を有する:

λ = 青色の水銀線 (435.84nm)
 λ' = 青色のカドミウム線 (479.99nm)
 λ'' = 赤色のカドミウム線 (643.85nm)
 $\Delta \nu$ = 例えばドイツ特許第1,496,563号明細書の図面にグラフ化されている如き、“基準線”の正の偏差 (positive Abweichung)。この差の値が一般的に通例であるように異常な正の部分分散値である。

下側に記載した四つのパラメータは物理化学的性質、即ち
 $\alpha_{20/2000}^{\circ}$ = 線膨張係数 ($10^{-6} \cdot 1/^\circ\text{C}$)
 T_g = 転移温度 ($^\circ\text{C}$)
 ρ = 密度 (g/cm^3)
 HK = クnoop硬度 (Knoop-hardness)

本発明のガラスNo.1は以下の透過特性を有している:

λ (nm)	τ_1 (5mm)	τ_1 (25mm)
1014.0	0.998	0.990
700.0	0.999	0.993
660.0	0.998	0.990
620.0	0.997	0.988
580.0	0.997	0.985
546.1	0.997	0.985
500.0	0.995	0.978
460.0	0.993	0.965
435.8	0.990	0.953
420.0	0.992	0.961
404.7	0.991	0.958
400.0	0.991	0.958
390.0	0.985	0.927
380.0	0.980	0.905
370.0	0.975	0.882
365.0	0.972	0.866
350.0	0.941	0.737

- 1 1 -

λ (nm)	τ_1 (5mm)	τ_1 (25mm)
334.1	0.875	0.512
320.0	0.752	0.240
310.0	0.607	0.082
300.0	0.429	0.015
290.0	0.253	0.001
280.0	0.127	-

表中の記号は以下の意味を有する:

λ : 用いた測定波長 (nm)

τ_1 (5mm): 5mmの厚さのガラス板の純透過度

τ_1 (25mm): 25mmの厚さのガラス板の純透過度
得られたガラスは蛍光が無く、大きい直径のレンズ未加工品に加工できる。更に、条痕を有していない。

以下の第2表に、別の市販のガラスを別の本発明の実施形態(ガラスNo.2)と対照して示してある。

第2表

市販のガラス	パラメータ	本発明のガラス No.1
1.48744	n_D	1.48744
81.44	ν_D	81.44
0.4772	θ'_{20}	0.4772
+18.25	$\Delta \nu_{20}$	+18.25
16.0	$\alpha_{20/2000}^{\circ}$	14.6
434	T_g ($^\circ\text{C}$)	472
3.64	ρ (g/cm^3)	3.51
360	HK	390

No.2のガラスの透過特性を以下の表に示す。

λ (nm)	τ_1 (5mm)	τ_1 (25mm)
1014.0	0.999	0.995
700.0	0.999	0.995
660.0	0.998	0.993
620.0	0.998	0.990
580.0	0.997	0.988
546.1	0.997	0.988

- 1 3 -

- 1 4 -

λ (nm)	τ (5mm)	τ (25mm)
500.0	0.995	0.978
460.0	0.993	0.965
435.8	0.991	0.956
420.0	0.991	0.958
404.7	0.991	0.958
400.0	0.991	0.956
390.0	0.983	0.919
380.0	0.972	0.866
370.0	0.966	0.841
365.0	0.958	0.807
350.0	0.901	0.595
334.1	0.760	0.253
320.0	0.527	0.040
310.0	0.325	0.004
300.0	0.151	-
290.0	0.054	-

このガラスも無色で、条痕もまた気泡も有していない。更に、このものは蛍光を有さず且つ大きな直径のレンズ未加工品にプレス成形で

きる。第 1 および 2 表から物理化学的な性質が著しく改善できたことが判る。例えば線熱膨張係数は 8.1 あるいは 8.7 の程度減少し得る。転移温度は、No.1 のガラスの場合には 18.5% 程、そして No.2 のガラスの場合には 8.8 % 程増加する。密度は 3.2 % および 3.6 % 程減少しそしてクnoop硬度は 6.9% および 8.3% 程増加する。これらの工業的性質の改善が第一義的に重要な光学的状態パラメータ (n_d 、 v_d 、 Δn_e) を保持しながら達成できることを強調する。

以下の第 3 表に、No.1 のガラスの原料組成について化学的成分をモル% および重量% で示す。更に、それぞれの化合物の個々の元素に計算上割り当てることによって得られる重量割合を示す。例えば 19.7 重量% 存在する $Ba(PO_3)_2$ の場合には、9.2 重量% のバリウム、4.1 重量% のリンおよび 6.4 重量% の酸素に分けられる。

- 15 -

第 3 表

No.1 のガラス	モル%	重量%	重量%		
$Ba(PO_3)_2$	7.50	19.70	Ba 9.20	P 4.10	O 6.40
$Al(PO_3)_3$	2.35	5.60	Al 0.57	P 2.00	O 3.03
MgF_2	5.04	2.80	Mg 1.09	F 1.71	
CaF_2	27.44	19.10	Ca 9.80	F 9.30	
SrF_2	24.30	27.30	Sr 19.02	F 8.28	
BaF_2	0.67	1.00	Ba 0.80	F 0.20	
AlF_3	32.70	24.50	Al 7.87	F 16.63	

第 3 表の得られる全ての元素割り当ての合計は次の構成となる (重量%):

Mg	1.09
Ca	9.80
Sr	19.02
Ba	10.00
Al	8.44
P	6.10
O	9.43
F	36.12
Σ	100.00%

- 17 -

- 16 -

同様に以下第 4 表に No.2 のガラスについて原料組成 (モル% および重量%) 並びに用いるそれぞれの化合物の個々の元素について計算上の割り当てを示す。

第 4 表

No.1 のガラス	モル%	重量%	重量%		
$NaPO_3$	1.72	1.60	Na 0.36	P 0.49	O 0.75
$Ba(PO_3)_2$	1.85	5.00	Ba 2.32	P 1.05	O 1.63
$Al(PO_3)_3$	6.52	15.70	Al 1.60	P 5.53	O 8.57
MgF_2	9.83	5.60	Mg 2.18	F 3.42	
CaF_2	25.10	17.90	Ca 9.19	F 8.71	
SrF_2	16.47	18.90	Sr 13.18	F 5.72	
BaF_2	6.75	10.80	Ba 8.46	F 2.34	
AlF_3	26.87	20.60	Al 6.62	F 13.98	
KHP_2	4.62	3.30	K 1.65	P 1.61	H 0.04
K_2TiF_6	0.27	0.60	K 0.20	P 0.28	Ti 0.12

第 4 表の算出された元素割り当ての合計は次の構成となる (重量%):

- 18 -

Na	0.36
K	1.85
Mg	2.18
Ca	9.19
Sr	13.18
Ba	10.78
Al	8.22
Ti	0.12
P	7.07
O	10.95
P	36.06
Σ	100.00%

以下に10kgの溶融物の実施例を記す：

好ましくはマッシュ状に混合した秤量物10kgを白金坩堝中に少量ずつ同分的に導入する。その白金坩堝の温度は、全部の秤量物が溶融されるまでの間、850℃に一定に保持する。この導入は約90分間続ける。次いで温度を15分間に1080℃に連続的に高める。この温度に達したら、攪拌機を用い、好ましくは三対の羽根を持つ攪

拌手段を用い、いわゆる間隔をおいた攪拌を150回転/分の攪拌速度で実施する。25分の攪拌時間の後に温度を900℃に戻す。この場合攪拌速度は120回転/分である。

溶融物が気泡を含まなくなったら、攪拌速度を80回転/分に再び下げそして710℃の流し出し温度に戻す。流し出し物を、500℃に予め加熱されているアルミニウム製铸造型中に注ぎ込む。冷却は、設定されコントロールされた強化用炉(Temperofen)において行う。

代理人 弁理士 伊藤 武久

- 19 -

- 20 -

第1頁の続き

⑦発明者 ヴエルナー フーバー

⑦発明者 ノルベルト マイナー
ト

ドイツ連邦共和国 ゾルムス・アルプスハウゼン バーン
ホーフシユトラーセ 16

ドイツ連邦共和国 ゾルムス・アルプスハウゼン アム
シユボルトフェルト 5

(Translation)

Japanese Laid-open Patent Publication No. JP-A-62-100452

Laid-open Publication date: May 9, 1987

Application No. 61-199206

Filing date: August 27, 1986

Convention priority: October 19, 1985, Germany, P3537293.1

Inventor: Heinz Broemer, et al

Applicant: Ernst Leitz Wetzlar GmbH

1. Title of the Invention

Optical fluorophosphate glass having an anomalous positive partial dispersion and having improved physicochemical properties

2. Claims

1) An optical fluorophosphate glass that is based on $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, an alkaline earth metal fluoride and AlF_3 and has a refractive index n_d of 1.487 to 1.488, an Abbe's number v_ϕ of 84.1 to 81.4 and a positive anomalous partial dispersion $+v_d$ of 18.2 to 21.0, the optical fluorophosphates glass comprising an elemental composition of the following raw materials (weight %),

Mg	1.0 - 2.2
Ca	9.1 - 9.8
Sr	13.1 - 19.0
Ba	10.0 - 10.8
Al	8.2 - 8.5
Ti	0 - 0.2
Na	0 - 0.4
K	0 - 1.9
P	6.1 - 7.1
O	9.4 - 11.0
F	36.0 36.2
H	0 - 0.1.

2) The optical fluorophosphates glass of claim 1, which a refractive index n_d of 1.4879, an Abbe's number v_ϕ of 84.07 and a positive anomalous partial dispersion $+v_d$ of 20.97, the optical fluorophosphates glass comprising an elemental composition of the following raw materials (weight %),

Mg	1.09
Ca	9.80
Sr	19.02
Ba	10.00
Al	8.44
P	6.10
O	9.43
F	36.12

3) The optical fluorophosphates glass of claim 1, which a refractive index n_d of 1.4874, an Abbe's number v_ϕ of 81.44 and a positive anomalous partial dispersion $+v_d$ of 18.25, the optical fluorophosphates glass comprising an elemental composition of the following raw materials (weight %),

Mg	2.18
Ca	9.19
Sr	13.18
Ba	10.78
Al	8.22
Ti	0.12
Na	0.36
K	1.85
P	7.07
O	10.95
F	36.06
H	0.04

4) The fluorophosphate glass of any one of claims 1 to 3, (a) having an elemental composition of the

following raw materials (weight %);

a1) as products converted from raw materials for metaphosphates,

$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 19.7

$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 5.6

a2) as products converted from raw materials for fluorides,

MgF_2 2.8

CaF_2 19.1

SrF_2 27.3

BaF_2 1.0

AlF_3 24.5

and (b) having the following physicochemical parameters;

$\alpha_{20/300^\circ\text{C}}$ = 14.7

T_g = 480°C

ρ = 3.61 g/cm³

Knoop hardness (HK) = 385.

5) The fluorophosphate glass of any one of claims 1 to 3, (a) having an elemental composition of the following raw materials (weight %);

a1) as products converted from raw materials for metaphosphates,

NaPO_3 1.6

$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ 5.0

$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 15.7

a2) as products converted from raw materials for fluorides,

MgF_2 5.6

CaF_2 17.9

SrF_2 18.9

BaF_2 10.8

AlF_3 20.6

KHF_2 3.3

K_2TiF_6 0.6

and (b) having the following physicochemical parameters;

$\alpha_{20/300^\circ\text{C}}$	= 14.6
T_g	= 472°C
ρ	= 3.51 g/cm ³
Knoop hardness (HK)	= 390.

6) A process for the production of an optical fluorophosphate glass that is based on $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, an alkaline earth metal fluoride and AlF_3 and has a refractive index n_d of 1.487 to 1.488, an Abbe's number v_ϕ of 84.1 to 81.4 and a positive anomalous partial dispersion $+v_d$ of 18.2 to 21.0, the optical fluorophosphates glass comprising an elemental composition of the following raw materials (weight %),

Mg	1.0 - 2.2
Ca	9.1 - 9.8
Sr	13.1 - 19.0
Ba	10.0 - 10.8
Al	8.2 - 8.5
Ti	0 - 0.2
Na	0 - 0.4
K	0 - 1.9
P	6.1 - 7.1
O	9.4 - 11.0
F	36.0 36.2
H	0 - 0.1,

the process comprising the following steps;

- equally charging raw materials into a platinum crucible heated to 850°C over 90 minutes,
- heating the raw materials to a melting temperature of 1,080°C over 15 minutes,
- stirring the raw materials at intervals at a stirring rate of 150 rotations/minute over 25 minutes,
- stirring a melt until a melt is free of gas bubbles while decreasing the temperature to 710°C and decreasing the stirring rate to 80 rotations/minute, and
- pouring the melt into a mold made of aluminum

heated to 500°C beforehand, and

f) cooling the melt in a strengthening furnace.